

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-201509

(43)Date of publication of application : 03.09.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/02
C01G 49/08
G03G 9/083

(21)Application number : 01-343400

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 28.12.1989

(72)Inventor : KURITA EIICHI
FUJIOKA KAZUO

(54) MAGNETITE PARTICLE POWDER DISPLAYING HEXAHEDRON AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To display black while reducing magnetic flocculation force, and to improve mixing properties with a resin by composing the title magnetite particle powder of magnetite particles, in which Fe²⁺ content is specified to Fe³⁺, residual magnetization of which after an external magnetic field of 1kOe is applied is kept within a specific range and which displays a hexahedron.

CONSTITUTION: A gas containing oxygen is ventilated through a ferrous salt reaction aqueous solution containing ferrous hydroxide colloid at pH6.0-7.5 acquired by reacting a ferrous salt aqueous solution and an alkaline aqueous solution of equivalent or less to Fe²⁺ in the solution, and ferrous hydroxide colloid is oxidized partially, thus forming magnetite nucleus particles. The gas containing oxygen is ventilated through the ferrous salt reaction aqueous solution containing the magnetite nucleus particles and the ferrous hydroxide colloid within a range of pH8.0-9.5, and the growth reaction of the magnetite nucleus particles is

conducted. Accordingly, magnetite particle powder, residual magnetization s_r of which after an external magnetic field having a mol ratio of 0.3-0.5 to Fe³⁺ or Fe²⁺ content and 1kOe is applied is kept within a range shown in the formula and which displays a hexahedron consists of magnetite particles, is obtained.

$$s_r (\text{emu/g}) = 0.52 \times \text{比表面積} \times 10^{-3}$$

$$0.3 \leq \text{比表面積} = 1.0 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g} \leq 1.0$$

$$\sim 3.0$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-201509

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月3日

H 01 F 1/02
C 01 G 49/08
G 03 G 9/083H 6781-5E
A 8618-4G

7144-2H G 03 G 9/08 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 六面体を呈したマグネタイト粒子粉末及びその製造法

⑯ 特 願 平1-343400

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 栗 田 栄 一 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社
社創造センター内⑲ 発 明 者 藤 岡 和 夫 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号 戸田工業株式会社
社創造センター内

⑳ 出 願 人 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

六面体を呈したマグネタイト粒子粉末及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で0.3～0.5であって、1kOeの外部磁場をかけた後における残留磁化 σ_r が、式 $\sigma_r(\text{emu/g}) = 0.92 \times \text{比表面積値} + b$ (但し、比表面積=3.0～15.0 m^2/g 、 $b = 1.6 \sim 3$)で示される範囲である六面体を呈したマグネタイト粒子からなるマグネタイト粒子粉末。
- (2) 第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し当量以下のアルカリ性水溶液とを反応して得られたpH 6.0～7.5の範囲の水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することにより上記水酸化第一鉄コロイドを部分的に酸化してマグネタイト核粒子を生成させ、次いで、該マグネタイト核粒子及び水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液にpH 8.0～9.5の範囲において酸素含有ガスを通気することに

より、前記マグネタイト核粒子の成長反応を行うことを特徴とする請求項1記載の六面体を呈したマグネタイト粒子からなるマグネタイト粒子粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、黒色を呈しており、磁気的な凝集力が小さいことに起因して樹脂との混合性が優れているマグネタイト粒子粉末及びその製造法に関するものである。

本発明に係るマグネタイト粒子粉末の主な用途は磁性トナー用材料粒子粉末である。

(従来の技術)

従来、静電潜像の現像法の一つとして、キャリアを使用せずに樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂一成分系磁性トナーによる現像法が広く知られ、汎用されている。

近時、複写機器の高速度化、高画質化、連続化等の高性能化に伴って、現像剤である磁性トナー

の特性向上が強く要求されており、その為には、磁性粒子粉末が黒色を呈しているとともに、樹脂との混合性が優れていることが要求される。

この事實は、特開昭55-65406号公報の「一般に、このような一成分方式における磁性トナー用の磁性粉には次のような諸特性が要求される。……

iv) 実用に耐える黒さをもつこと。磁性トナー中には、着色剤を含有させることもできるが、粉体それ自身が黒色を有し、着色剤は使用しない方が好ましい。……vi) 樹脂との混合性がよいこと。……トナー中の微視的混合度がトナーの特性にとって重要となる。……」なる記載の通りである。

マグネタイト粒子粉末の黒色度は、「試料の黒色度合はFeO含有量および平均粒径によって左右され、平均粒径0.2 μ mの粉末は青味を帯びた黒色粉末であり黒色顔料として最も好適である。……FeO含有量が10%以上では黒色度合に若干の差異が認められるが、試料はいずれも黒色である。FeO含有量が10%以下に減少すると各試料は黒色から赤茶色に変化する。」なる記載の通り、磁性

トナー用に使用される0.1 ~ 0.5 μ m程度のマグネタイト粒子粉末の場合、主にFe²⁺含有量によって左右されることが知られている。

マグネタイト粒子粉末と樹脂との混合性の向上の為には、マグネタイト粒子粉末の分散性が優れていることが必要であり、その為には、残留磁化が可及的に小さいことによって磁気的な凝集力が小さいものであることが要求される。

尚、特開昭63-128356号公報の「……1 K₀の磁場の強さは、本発明の磁性カプセルトナーを用いて顕像を行う際の現像スリーブ付近の磁場の強さにほぼ対応するものである。」なる記載の通り、磁性トナーは一般に、1 K₀程度の外部磁場の下で使用されるので、磁性トナーに含有されるマグネタイト粒子粉末の残留磁化も1 K₀の外部磁場をかけた後における値が出来るだけ小さいことが望まれる。

従来、磁性トナー用磁性粒子粉末として用いられているマグネタイト粒子粉末は、①第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中のFe²⁺に対し当量以上

のアルカリ性水溶液とを反応して得られたpH10以上の水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気することにより得られる八面体を呈したマグネタイト粒子粉末（特公昭44-668号公報）か、②第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中のFe²⁺に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリとを反応して得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することにより、球状マグネタイト粒子を生成させる第一段と、該第一段反応終了後、残存Fe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリを添加してpH10以上で加熱酸化することにより得られる球状を呈したマグネタイト粒子粉末（特公昭62-51208号公報）のいずれかである。

（発明が解決しようとする課題）

黒色を呈しているとともに、樹脂との混合性が優れているマグネタイト粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出①の八面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で0.3 ~ 0.45程度であり、黒色度

においては優れているが、残留磁化が大きく磁気的な凝集が生じしやすいものである為、分散性が悪く樹脂との混合性が悪い。また、前出②の球状を呈したマグネタイト粒子粉末は、残留磁化が小さく磁気的な凝集が生じにくいので分散性に優れ樹脂との混合性は良好であるが、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で高々0.28程度であるので、やや茶褐色を帯びた黒色となり、黒色度において劣る。

そこで、本発明は、黒色を呈しているとともに、磁気的な凝集力が小さいことに起因して樹脂との混合性が優れているマグネタイト粒子粉末を得ることを技術的課題とするものである。

（課題を解決する為の手段）

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

即ち、本発明は、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で0.3 ~ 0.5であって、1 K₀の外部磁場をかけた後における残留磁化 σ_r が、式 $\sigma_r(\text{emu/g}) = 0.92 \times \text{比表面積値} + b$ （但し、比表面積=3.0 ~ 15.

0 ml/g、 $b = 1.6 \sim 3$) で示される範囲である六面体を呈したマグネタイト粒子からなるマグネタイト粒子粉末及び第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し当量以下のアルカリ性水溶液とを反応して得られた pH 6.0~7.5 の範囲の水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することにより上記水酸化第一鉄コロイドを部分的に酸化してマグネタイト核粒子を生成させ、次いで、該マグネタイト核粒子及び水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に pH 8.0~9.5 の範囲において酸素含有ガスを通気することにより、前記マグネタイト核粒子の成長反応を行うことからなる Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で 0.3~0.5 であって、1 KOe の外部磁場をかけた後における残留磁化 σ_r が、式 $\sigma_r(\text{emu/g}) = 0.92 \times \text{比表面積値} + b$ (但し、比表面積 = 3.0~15.0 ml/g、 $b = 1.6 \sim 3$) で示される範囲である六面体を呈したマグネタイト粒子からなるマグネタイト粒子粉末の製造法である。

(作 用)

尚、前出①の pH10 以上の水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に酸素含有ガスを通気することによって得られるマグネタイト粒子粉末の粒子形状は、粒子の陰影を撮影した透過型電子顕微鏡写真に示された平面形状をとらえて六面体状又は立方体状としている報告もあるが、粒子の立体形状を写した後出図5の走査型電子顕微鏡写真に示される通り、実際には八面体を呈しており、本発明に係るマグネタイト粒子の粒子形状とは相違するものである。

また、特開昭48-99700号公報及び粉体粉末冶金協会昭和46年度秋季大会講演概要集第112頁第14~19行には、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に酸素含有ガスを吹き込みながら pH 4~6 の範囲でマグネタイトの成長反応を行うことにより六面体を呈するマグネタイト粒子を生成させることが開示されているが、得られるマグネタイト粒子粉末は、後出比較例7に示す通りマグネタイト粒子粉末中にゲーサイト粒子粉末が混在しやすいものであり、また、 Fe^{2+} 含有量が本発明

先ず、本発明において最も重要な点は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し当量以下のアルカリ性水溶液とを反応して得られた pH 6.0~7.5 の範囲の水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に、酸素含有ガスを通気することにより上記水酸化第一鉄コロイドを部分的に酸化してマグネタイト核粒子を生成させ、次いで、該マグネタイト核粒子及び水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に pH 8.0~9.5 の範囲において酸素含有ガスを通気した場合には、黒色を呈しているとともに、磁気的な凝集力が小さいマグネタイト粒子粉末が得られるという事実である。

本発明に係るマグネタイト粒子粉末は、後出図2の走査型電子顕微鏡写真に示す通り粒子形状が六面体状であって、 Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で 0.3~0.5 であることによって青味を帯びた黒色であり、且つ、1 KOe の外部磁場をかけた後における残留磁化 σ_r が小さいことによって磁気的な凝集力が小さいものである。

に係るマグネタイト粒子粉末と比べ全く相違しており、黒色度において劣るものである。

今、本発明者が行った数多くの実施例からその一部を抽出して説明すれば以下の通りである。

図1は、マグネタイト粒子粉末の比表面積と1 KOe の外部磁場をかけた後における残留磁化との関係を示したものである。図1中、△印は八面体を呈するマグネタイト粒子粉末、○印は六面体を呈するマグネタイト粒子粉末である。

図1に示される通り、本発明に係る六面体を呈したマグネタイト粒子は、八面体を呈したマグネタイト粒子に比べ残留磁化が小さい。

一般に、マグネタイト粒子の粒子サイズと残留磁化とは密接な関係にあり、粒子サイズが小さくなる程、即ち BET 比表面積が大きくなる程、残留磁化が大きくなる傾向があり、本発明においては、図1の直線 a、b、c 及び d で囲まれた範囲の BET 比表面積及び残留磁化を有するマグネタイト粒子粉末が得られている。

この直線 a、b、c 及び d で囲まれた範囲は、

下記式で表される。

$$\sigma_r (\text{emu/g}) = 0.92 \times \text{比表面積値} + b$$

(但し、比表面積 = 3.0 ~ 15.0 m²/g、b = 1.6 ~ 3)

次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

本発明において使用される第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等がある。

本発明において使用されるアルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液等の水酸化アルカリ水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ水溶液及びアンモニア水等がある。

本発明におけるアルカリ性水溶液の添加量は、第一鉄塩水溶液中のFe³⁺に対し当量以下であり、当量を超える場合には、八面体を呈したマグネタイト粒子粉末が生成する。

本発明におけるマグネタイト核粒子の生成反応はpH 6.0~7.5 の範囲で行われる。

混在してくる。

100 °Cを超える場合にも六面体を呈したマグネタイト粒子粉末が生成するが、オートクレーブ等の特殊な装置を必要とし、工業的ではない。

本発明に係る六面体を呈したマグネタイト粒子粉末のFe³⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で0.3未満の場合には、黒色度が低下する。

残留磁化 σ_r が、式 $\sigma_r (\text{emu/g}) = 0.92 \times \text{比表面積値} + b$ において、bが3を超える場合には、磁気的な凝集力が大きくなり、磁性トナー用磁性粒子粉末として好ましくない。上記式において、bの値が1.6 ~ 2.5 の範囲がより好ましい。

(実施例)

次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の形状は走査型電子顕微鏡により、粒子の粒度分布は透過型電子顕微鏡によって、それぞれ観察したものである。

粒子の比表面積はBET法により測定した値で示

pH 6.0が未満の場合、pHが7.5を超える場合には、粒度の不均質な六面体を呈したマグネタイト粒子粉末が生成する。

本発明における水酸化第一鉄コロイドの部分的酸化は、生成する六面体を呈したマグネタイト粒子の粒子サイズを考慮した場合、全Fe³⁺に対し30%以下であることが好ましい。

本発明におけるマグネタイト粒子の成長反応は、pH 8.0~9.5 の範囲である。

pH 8.0未満の場合には、球状を呈したマグネタイト粒子粉末が生成する。

pH 9.5を超える場合には、八面体を呈したマグネタイト粒子粉末が生成する。

本発明における酸化手段は、酸素含有ガス(例えば空気)を液中に通気することにより行う。

本発明における反応温度は、通常、マグネタイト粒子が生成する温度である45~100 °Cの範囲である。

45°C未満の場合には、六面体を呈したマグネタイト粒子粉末中に針状を呈したゲーサイト粒子が

したものであり、残留磁化は「振動試料型磁力計 VSH-33-15」(東英工業特製)を用いて1K0eの外周磁場をかけた後において測定した値で示した。

Fe³⁺含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。即ち、不活性ガス雰囲気下において、磁性粒子粉末0.5gに対しリン酸と硫酸とを2:1の割合で含む混合溶液25ccを添加し、上記磁性粒子粉末を溶解する。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いて酸化還元滴定を行った。上記希釈液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸カリウム水溶液の量から計算して求めた。

また、赤味を表わすa*値及び青味を表わすb*値は、測定用試料片を多光源分光測色計NSC-IS-2D(スガ試験機特製)を用いてHunterのLab空間によりL*値、a*値、b*値をそれぞれ測色し、国際照明委員会(Commission International de l'Eclairage, CIE)1976(L*、a*、b*)均等知覚色空間に従って表示した値で示した。上

記赤味を表わす a^* 値が0に近づく程、また、青味を表わす b^* 値の負の値が大きい程、黒色度は優れ、青味を帯びた黒色となる。

測定用試料片は、マグネタイト粒子粉末0.5gとヒマシ油1.0ccをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え混練し塗料化して、キャストコート紙上に6milのアプリケーターを用いて塗布することによって得た。

実施例 1

Fe^{2+} 1.5mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液20ℓと2.64-NのNaOH水溶液20ℓとを混合し、pH 6.9、温度90℃において $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

上記 $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃において毎分80ℓの空気を25分間通気してマグネタイト粒子及び $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液を生成した。

次いで、上記マグネタイト粒子及び $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液に3.78-NのNaOH水溶液1.83ℓ

タイト核粒子の成長反応におけるアルカリ性水溶液の種類、濃度及び使用量、pH、温度を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてマグネタイト粒子を生成させた。

この時の主要製造条件を表1に、生成マグネタイト粒子の諸特性を表2に示す。

実施例2で得られたマグネタイト粒子粉末は図4に示す透過型電子顕微鏡写真に示す通り、粒度が均質な粒子であった。また、実施例3で得られたマグネタイト粒子粉末も同様に粒度が均質な粒子であった。

比較例1及び比較例2で得られたマグネタイト粒子粉末は、透過型電子顕微鏡観察の結果、粒度が不均質な粒子であった。

比較例 5

Fe^{2+} 1.5mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液20ℓと3.40-NのNaOH水溶液20ℓとを混合し、pH 2.5、温度90℃において $Fe(OH)_2$ を含む水溶液の生成を行った。

上記 $Fe(OH)_2$ を含む水溶液に温度90℃において

を加え、pH 8.5、温度90℃において毎分50ℓの空気を280分間通気してマグネタイト粒子を生成した。

生成粒子は、常法により、水洗、分別、乾燥、粉碎した。

得られたマグネタイト粒子粉末は、図2に示す走査型電子顕微鏡写真(×20000)から明らかな通り、六面体を呈した粒子であり、図3の透過型電子顕微鏡写真(×20000)に示す通り、粒度が均質なものであった。

この六面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、BBT比表面積が7.0 ml/gであって、残留磁化が7.1 emu/gであり、且つ、化学分析の結果、 Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で0.38であり青味を帯びた黒色を呈していた。この黒色粒子粉末の a^* 値は+0.04及び b^* 値は-1.74であった。

実施例 2～3、比較例 1～4

マグネタイト核粒子の生成反応における Fe^{2+} 水溶液の種類、濃度及び使用量、アルカリ性水溶液の種類、濃度及び使用量、pH、温度並びにマグネ

毎分100ℓの空気を220分間通気してマグネタイト粒子粉末を生成した。

得られたマグネタイト粒子粉末は、図5に示す走査型電子顕微鏡写真(×20000)から明らかな通り、八面体を呈した粒子であり、図6の透過型電子顕微鏡写真(×20000)に示す通り、粒度が不均質なものであった。

この八面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、BBT比表面積が4.5 ml/gであって、残留磁化が7.9 emu/gと高いものであった。また、化学分析の結果、 Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で0.40であって、 a^* 値は-0.02、 b^* 値は-2.02であり、青味を帯びた黒色を呈していた。

比較例 6

Fe^{2+} 1.5mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液20ℓと2.76-NのNaOH水溶液20ℓ(Fe^{2+} に対し0.92当量に相当する。)とを混合し、pH 7.1、温度90℃において $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液の生成を行った。

上記 $Fe(OH)_2$ を含む第一鉄塩水溶液に温度90℃

特開平3-201509 (6)

において毎分100 ℓの空気を240 分間通気してマグネタイト粒子を含む第一鉄塩水溶液を生成した。

次いで、上記マグネタイト粒子を含む第一鉄塩水溶液に3.78-NのNaOH水溶液1.85 ℓを加え(残存 Fe^{3+} に対し1.46当量に相当する。)、pH12.5、温度90℃において毎分20 ℓの空気を60分間通気してマグネタイト粒子を生成した。

生成粒子は、常法により、水洗、浮別、乾燥、粉碎した。

得られたマグネタイト粒子粉末は、走査型電子顕微鏡観察の結果、球状を呈した粒子であり、BET比表面積が6.9 ml/gであって、残留磁化4.7 oerstedであった。また、化学分析の結果、 Fe^{3+} 含有量は、 Fe^{3+} に対しモル比で0.26であって、 a^* 値は+0.66、 b^* 値は-0.33であり、やや茶褐色を帯びた黒色であった。

比較例 7

Fe^{3+} 1.5mol/ℓを含む硫酸第一鉄水溶液2.4 ℓを反応容器に入れた後、上記硫酸第一鉄水溶液を攪拌しながら3 ℓ/minの割合で空気を吹き込み、

次いで、2.521-NのNaOH水溶液1.6 ℓを添加した後、直ちに加温して20分後に50℃まで昇温し、該温度に15時間保持して沈澱粒子を生成させた。この時のpHは4.3であった。

上記沈澱粒子を、常法により、水洗、浮別、乾燥、粉碎した。

得られた粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、針状粒子と六面体粒子が混在しており、また、X線回折の結果、マグネタイトとゲータイトのピークが認められた。

尚、上記粒子粉末を磁気選別して得られたマグネタイト粒子粉末の Fe^{3+} 含有量は Fe^{3+} に対しモル比で0.23であった。

表 1

実施例 及び 比較例	マグネタイト核粒子の生成								マグネタイト核粒子の成長				
	Fe^{3+} 水溶液			アルカリ性水溶液			pH	温度 (℃)	アルカリ性水溶液			pH	温度 (℃)
	種類	濃度 (mol/ℓ)	使用量 (ℓ)	種類	濃度 (mol/ℓ)	使用量 (ℓ)			種類	濃度 (mol/ℓ)	使用量 (ℓ)		
実施例1	硫酸第一鉄	1.5	20	水酸化ナトリウム	2.64	20	6.9	90	水酸化ナトリウム	3.78	1.83	8.5	90
2	"	1.0	"	"	1.70	"	6.2	"	"	3.78	1.53	8.2	"
3	"	1.9	"	"	3.65	"	7.3	"	"	1.89	1.55	9.0	"
比較例1	硫酸第一鉄	1.5	20	水酸化ナトリウム	2.25	20	5.5	90	水酸化ナトリウム	3.78	3.89	8.5	90
2	"	"	"	"	2.96	"	7.8	"	"	1.89	0.33	8.5	"
3	"	"	"	"	2.64	"	6.9	"	"	3.78	1.43	7.5	"
4	"	"	"	"	2.64	"	6.9	"	"	3.78	1.92	10.2	"

表 2

実施例 及び 比較例	マグネタイト粒子粉末					
	形 状	BET比表面積 (m^2/g)	残留磁化 (emu/g)	Fe ²⁺ 含有量 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	a* 値	b* 値
実施例 1	六面体	7.0	7.1	0.38	+0.04	-1.74
2	"	10.5	11.7	0.32	+0.18	-1.60
3	"	4.7	5.7	0.42	-0.06	-1.90
比較例 1	六面体	9.5	10.7	0.31	-	-
2	"	5.7	7.7	0.39	-	-
3	球 状	7.6	5.3	0.24	-	-
4	八面体	6.8	9.9	0.35	-	-

〔発明の効果〕

本発明に係る六面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、Fe²⁺含有量がFe³⁺に対しモル比で0.3～0.5であることによって青味を帯びた黒色を呈しているとともに、磁気的な凝集力が小さいことに起因して樹脂との混合性が優れたものであるので、磁性トナー用材料粒子粉末として好適である。

更に、本発明に係る六面体を呈したマグネタイト粒子粉末を用いて得られた磁性トナーは、十分な黒色を呈することによって画像濃度に優れ、また、磁気的な凝集力が小さいことに起因して画像むら等がなく優れたものである。

尚、本発明に係る六面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、青味を帯びた黒色を呈しているとともに、分散性が優れているので、周知の塗料用顔料粉末や樹脂着色用顔料粉末としても使用できるのは当然である。

4. 図面の簡単な説明

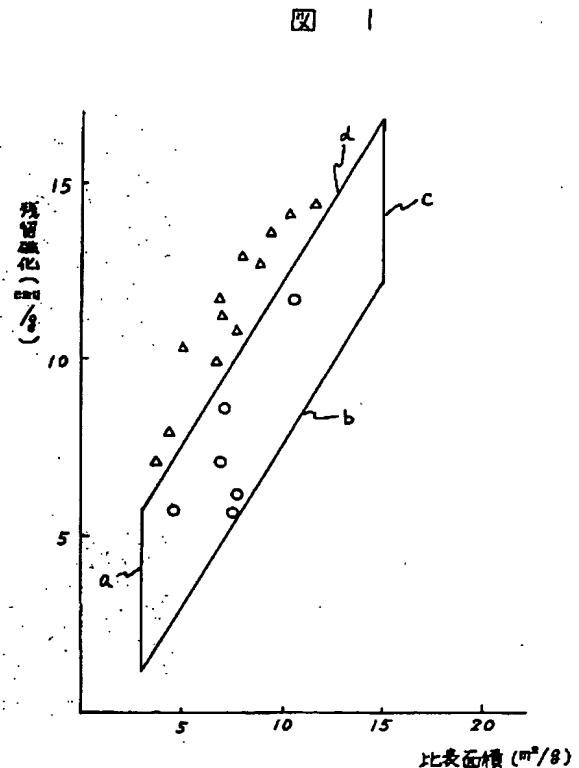
図1は、マグネタイト粒子粉末の比表面積と1kOeの外部磁場をかけた後における残留磁化との

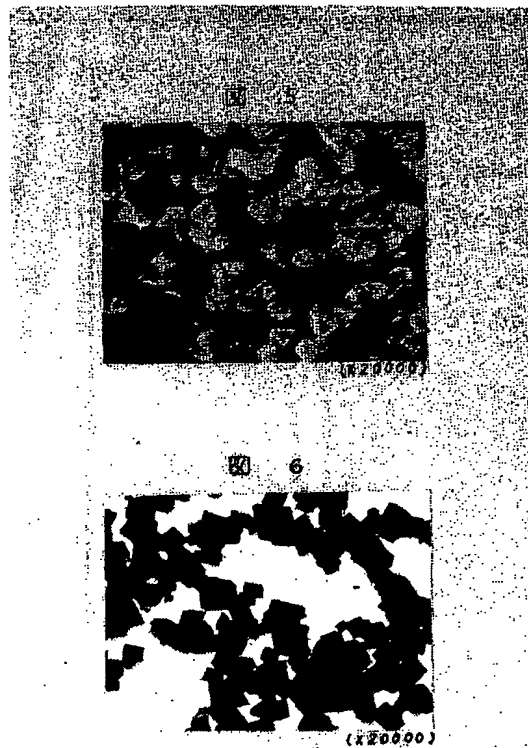
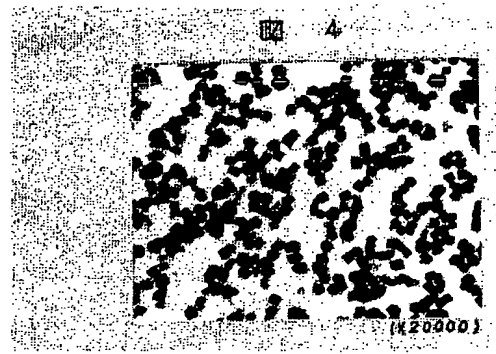
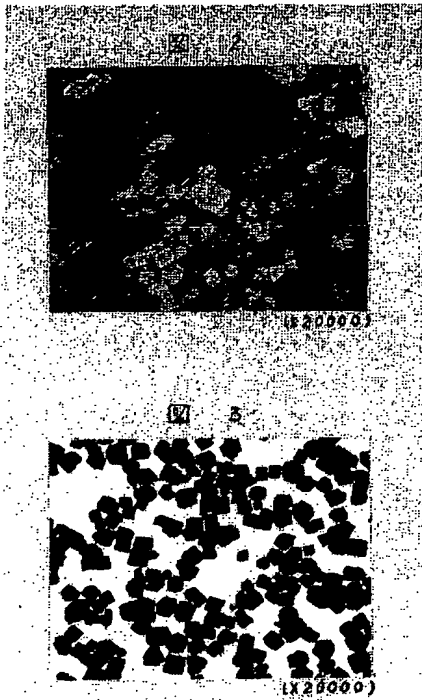
関係を示したものである。図1中、△印は八面体を呈するマグネタイト粒子粉末、○印は六面体を呈するマグネタイト粒子粉末である。

図2及び図5は、それぞれ実施例1及び比較例5で得られたマグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×20000)であり、図3、図4及び図6は、それぞれ実施例1、実施例2及び比較例5で得られたマグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真(×20000)である。

特許出願人

戸田工業株式会社





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.